

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-212252

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/00  
B41N 1/14  
G03F 7/004  
G03F 7/038

(21)Application number : 10-030830

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 13.02.1998

(72)Inventor : FURUKAWA AKIRA  
MATSUNAGA TAKAHIRO

(30)Priority

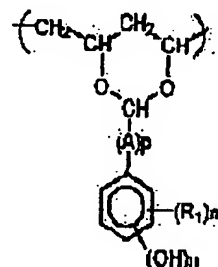
Priority number : 09318292 Priority date : 19.11.1997 Priority country : JP

## (54) LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the lithographic printing plate superior in image quality and printing resistance and good in storage stability by composing it with a polymer having specified repeating units and an oxygen generator and a compound having a hydroxymethyl group.

**SOLUTION:** This printing plate comprises the oxygen generator and the compound having the hydroxymethyl groups and the polymer having the repeating units each represented by the formula in which R1 is an optionally substituted group including an atom; (m) is 0, 1, 2, or 3; (n) is 1, 2, or 3; A is a divalent bonding group; (p) is 0 or 1; and R1 is an optional group, such as a lower alkyl or lower alkoxy group, and it may be absent. The acid generator is embodied, preferably, by diphenyliodonium salt, triphenylsulfonium salt, haloalkylated s-triazine, and the like, and the compound having the hydroxy- methyl groups is embodied, preferably, by a resole, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-212252

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/00

5 0 3

C 0 3 F 7/00

5 0 3

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

G 0 3 F 7/004

5 0 3

C 0 3 F 7/004

5 0 3 A

7/038

6 0 1

7/038

6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-30830

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-318292

(32) 優先日 平 9 (1997) 11月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 古川 彰

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 松永 隆弘

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

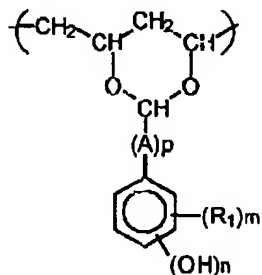
(54) 【発明の名称】 平版印刷版

(57) 【要約】

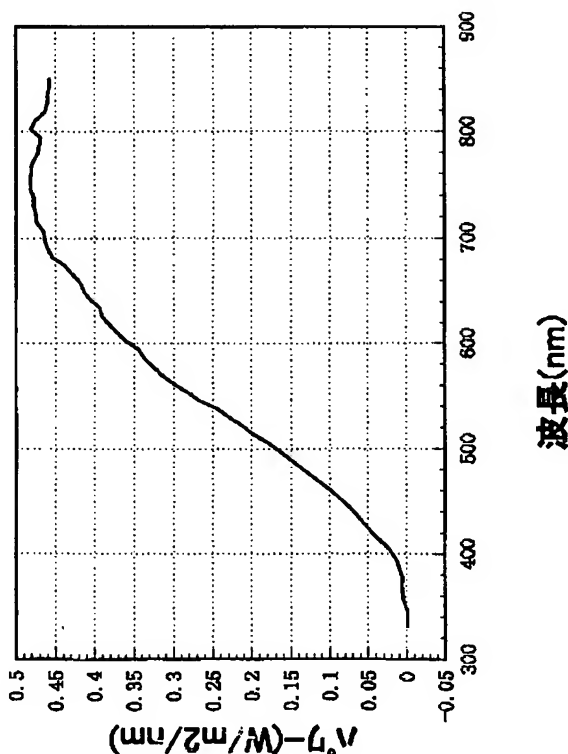
【課題】高感度であり印刷性に優れた平版印刷版を与える。

【解決手段】化1で示される繰り返し単位を含む重合体、酸発生剤、ヒドロキシメチル基を有する化合物および可視光または近赤外領域に吸収を有する光増感色素から構成されることを特徴とする平版印刷版。

【化1】



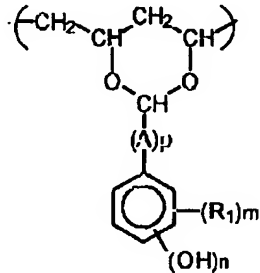
化1中、 $R_1$ は置換可能な任意の基または原子を表し、 $m$ は0から3の整数を表す。 $n$ は1から3の整数を表す。 $A$ は2価の連結基を表し、 $p$ は0または1である。



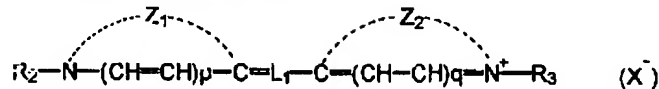
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1で示される繰り返し単位を含む重合体、酸発生剤、およびヒドロキシメチル基を有する化合物から構成されることを特徴とする平版印刷版。

## 【化1】



化1中、R<sub>1</sub>は置換可能な任意の基または原子を表し、mは0から3の整数を表す。nは1から3の整数を表す。



式中Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は、それぞれ5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。L<sub>1</sub>は置換あるいは無置換のメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成される3価の基を表す。R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>

す。Aは2価の連結基を表し、pは0または1である。

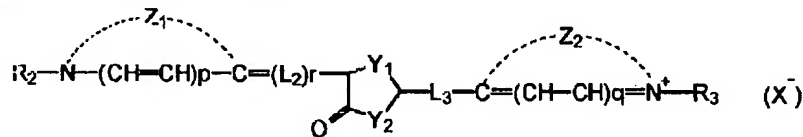
【請求項2】 請求項1において、酸発生剤が、ヨードニウム塩、スルホニウム塩またはハロアルキル置換されたs-トリアジンであることを特徴とする平版印刷版。

【請求項3】 請求項1において、ヒドロキシメチル基を有する化合物がレゾール樹脂であることを特徴とする平版印刷版。

【請求項4】 請求項1において、ヒドロキシメチル基を有する化合物がN-メチロール基を有する化合物であることを特徴とする平版印刷版。

【請求項5】 請求項1において、さらに光増感色素として一般式化2、化3または化4で示される構造を有する色素を含むことを特徴とする平版印刷版。

## 【化2】



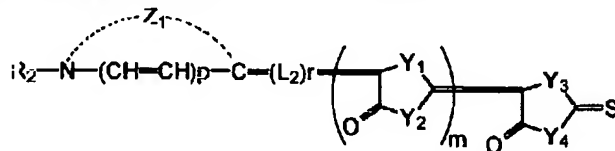
は、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基を表す。pおよびqはそれぞれ0または1を表し、X<sup>-</sup>は該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。

## 【化3】

式中Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、p、qは一般式化2におけるそれぞれと同義である。L<sub>2</sub>は置換あるいは無置換のメチン基が6個以下の偶数個共役二重結合をするように連結された4価の基を表し、L<sub>3</sub>は置換あるいは無置換のメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて

形成される3価の基を表す。Y<sub>1</sub>およびY<sub>2</sub>は、5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。rは0または1を表し、X<sup>-</sup>は該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。

## 【化4】



式中Z<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、pは一般式化2におけるそれぞれと同義であり、L<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、rは一般式化3におけるそれぞれと同義である。Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>は、5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。mは0または1を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版における新規な感光性組成物に関し、放射線に感光して樹脂成分が架橋不溶化することで未感光部樹脂成分と溶解性に差異を生じることを利用した平版印刷版材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】平版印刷は印刷版表面に形成されたパ

ーンと背景部のそれぞれの親油性、親水性の表面物性を利用し、平版印刷においてインクと湿し水を同時に印刷機上で版面に供給する際に、インクが親油性表面を有するパターン上に選択的に転移することを利用するものである。パターン上に転移したインクはその後ブランケットと呼ばれる中間体に転写され、これから更に印刷用紙に転写することで印刷が行われる。

【0003】現在、平版印刷分野において主流となっている印刷版は、アルミニウムを支持体とする感光性樹脂層を設けたPS版(Presensitized Plateの略)である。PS版にはネガ型およびポジ型の2種があり、ネガ型は露光部が硬化し、現像液により露光部を残し未露光部を溶解除去することで親水性表面を有するアルミニウ

ム支持体上に、露光パターンに応じた形で、親油性表面を有する硬化した被膜を形成するものである。ポジ型は逆に露光部が現像液に対して可溶性を示すことで未露光部分が露光パターンに応じて選択的にアルミニウム支持体表面に被膜を形成するものである。

【0004】上記のようなPS版を作成するための材料としては、例えば、米沢輝彦著、「PS版概論」（印刷学会出版部発行）や永松元太郎・乾 英夫著、「感光性高分子」（講談社発行）、あるいは山岡亜夫・永松元太郎著、「フォトポリマーテクノロジー」（日刊工業発行）に詳しく述べられている。

【0005】上記のようなPS版を使用して印刷版を作成するためには、従来より行われている方法は、作成した原稿を銀塩写真フィルムに焼き付け、フィルム原稿を作成し、適当な光源を備えた密着プリンターによりフィルム原稿を通して露光を行い上記のような原理で支持体表面に印刷パターンを形成するものである。

【0006】近年、コンピューターの進歩によりデジタル化された原稿データをレーザービームを用いてフィルムを介在させずに印刷版に直接画像露光を行う各種CTPシステムが各社から提案されており、一部実用化が進んでいる。例えば、特開平7-20629号、同7-271029号明細書等には、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、赤外線吸収剤、酸発生剤を基本的に含む感光性層を有する平版印刷版が開示されている。この平版印刷版は例えば高出力半導体レーザー等により露光し、感光性層中の赤外線吸収剤が光熱変換を行うことで露光部を局部的に高温に至らしめ、この際酸発生剤が発生する酸によりレゾール樹脂およびノボラック樹脂からなる樹脂層の現像液に対する溶解性が架橋等により変化することを利用したものである。ネガ型処理では、こうした方式を用いる場合に露光後に版面を加熱処理することが上記明細書中に記載されており、露光部に発生した強酸によるレゾール樹脂・ノボラック樹脂間の架橋を促進させる上で必要とされる工程であるが、加熱される温度により露光部／未露光部の溶解性の差が一定に保たれず、例えば十分な加熱が行われなければ現像液により露光部まで溶解する場合や、逆に加熱温度が高すぎる場合には未露光部が部分的に不溶化し、現像が十分に行われぬ等の問題点がある。

【0007】CTPシステムの別の例として、例えば特開平7-314934号、特開平8-48018号に記載されるようなレーザーアブレーションを利用した平版印刷版作成方法や、特開平8-305007号のような同じくフレキソグラフ印刷版の形成方法等が示されているが、こうしたアブレーションを生じさせるために必要な露光エネルギーを与えるためにはYAGレーザーのように極めて高出力のレーザーを使用する必要がある。現在のところこうしたレーザーは寿命が短く、かつ高価であり、さらにはアブレーションにより飛散するカスの除

去が問題となっている。

【0008】重合性モノマーを含む光重合反応を利用したレーザー露光可能なCTP印刷版の例として、例えば清水茂樹、「印刷雑誌」78巻、9頁、1995年等に解説がなされている。この方式はラジカル発生剤と光増感色素を組み合わせた上記2種のCTPシステムと比較して高感度の印刷版を与えるが、材料の保存性、感度等に安定性、長期保存性を確保することが困難であるなどの問題があった。

【0009】さらに高感度のCTPシステム用平版印刷版材料として、銀錯塩拡散転写方式を利用したアルミニウムを支持体とする印刷版の例が挙げられ、例えば特開平5-265216号、同5-313206号、特開平7-56345号、同7-56347号、特開平9-6005号明細書等に記載されるような、物理現像核を担持したアルミニウム支持体上にハロゲン化銀乳剤層を設けた構成からなる高感度平版印刷版材料についてもその有効性が示されている。こうした銀塩写真方式を利用した平版印刷版は安価な低出力レーザーで十分な露光感度を有し、かつ解像度が高いというメリットを有するが、現像工程において現像液pHや液温度の管理が重要であり、かつ高感度であるが故に版材を暗室中で扱わざるを得なく、ハンドリングの点で問題があった。

【0010】

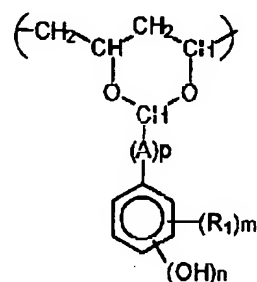
【発明が解決しようとする課題】本発明は特開平7-271029号明細書等に記載される平版印刷版と目的を同じくするが、感光材料としてより高感度であり、感光波長域が広く選択できることから種々のレーザーを含めた光源が利用でき、さらに露光後に加熱処理を行っても加熱条件のより広い範囲にわたって安定した結果を与るとともに、画質、耐刷力に優れた保存性の良好な平版印刷版を与えることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下に述べる本発明により達成される。即ち、化5で示される繰返し単位を含む重合体、酸発生剤およびヒドロキシメチル基を有する化合物から構成されることを特徴とする平版印刷版であることが本発明の骨子である。

【0012】

【化5】



【0013】化5中、R<sub>1</sub>は置換可能な任意の基または原子を表し、mは0から3の整数を表す。nは1から3

の整数を表す。Aは2価の連結基を表し、pは0または1である。R<sub>1</sub>は低級アルキル基、低級アルコキシ基等の任意の置換基が挙げられるが、R<sub>1</sub>を含まない場合でも良い。

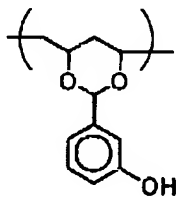
【0014】

【発明の実施の形態】

【0015】上記化5で示される繰り返し単位を有する重合体は、後述する合成例に示すように、例えば、完全酸化または部分酸化ポリビニルアルコール（重合度は、100～10,000程度で、好ましくは300～3,000程度）を対応する適当なアルデヒドでアセタール化することで容易に合成される。アセタール化率、即ち重合体中に含まれる化5の繰り返し単位の割合は酸触媒の存在下で、水中で反応を行うよりジメチルホルムアミドやホルムアミドのような非水系溶媒を使用して反応を行った方がアセタール化率は高く、100%以下の任意の割合で導入できるが、一般に90%以上の割合で導入することは合成上困難である。本発明の目的を達成するためには、化5の繰り返し単位は重合体中に5～70%の範囲で含まれることが好ましく、さらに20～50%の範囲がさらに好ましい。化5の好ましい例を化6～化11に示す。

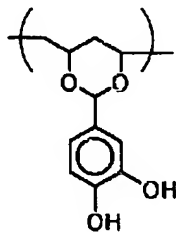
【0016】

【化6】



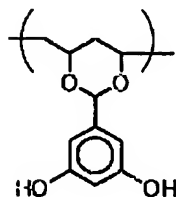
【0017】

【化7】



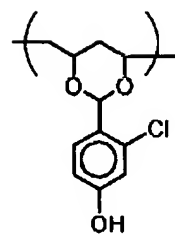
【0018】

【化8】



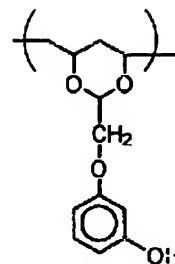
【0019】

【化9】



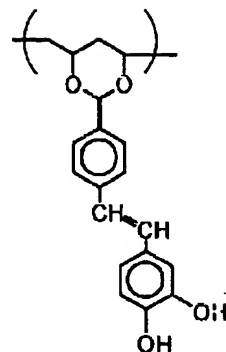
【0020】

【化10】



【0021】

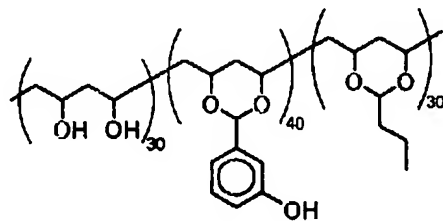
【化11】



【0022】化5で示す繰り返し単位以外に、種々のアルデヒドをさらに加えてアセタール化により結合させた重合体も好ましく使用される。例えば、ヒドロキシベンズアルデヒド類とブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類をあわせてアセタール化することにより、これらによる疎水性置換基が同一重合体中に導入されるため、こうした重合体により形成される被膜の親インク性、耐刷性が向上するなどの好ましい性質が発現できる。こうした好ましい重合体の例として化12～化15のような例を挙げることが出来る。

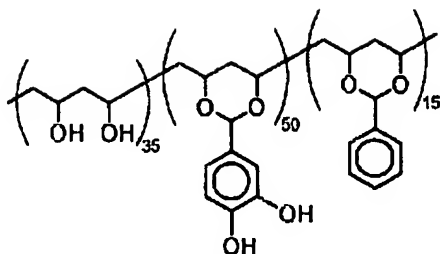
【0023】

【化12】



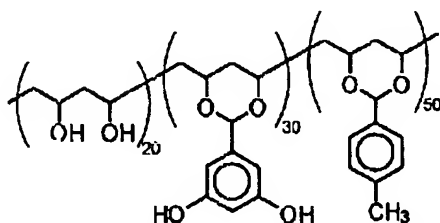
【0024】

【化13】



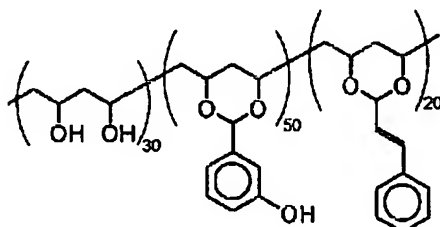
【0025】

【化14】



【0026】

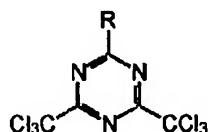
【化15】



【0027】感光材料を構成する2番目の要素として酸発生剤が挙げられる。酸発生剤とは露光される光によりそれ自身が直接光を吸収して酸を発生する場合や、後述する光増感色素により増感作用を受けて酸を発生する場合であっても良く、さらに光増感色素が光を吸収し、これを熱に変換する結果発生する熱により酸を発生する場合などがいずれも好ましく利用される。こうした酸発生剤として好ましい例はジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ハロアルキル置換したs-トリアジン等が挙げられるが、特開平8-208597号、同8-188569号、同8-188570号、同8-169853号、同8-53442号明細書等に記載される方法で得られる化合物も好ましく使用することが出来る。前記ハロアルキル置換したs-トリアジンの好ましい例は一般式化16で示される化合物であり、特に好ましい例として化17～化22で示す化合物が挙げられる。

【0028】

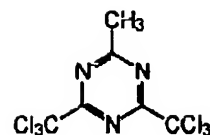
【化16】



【0029】化16においてRは置換もしくは非置換の脂肪族または芳香族基を表す。

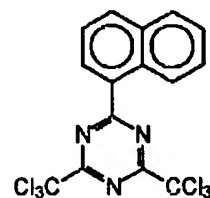
【0030】

【化17】



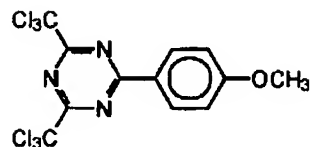
【0031】

【化18】



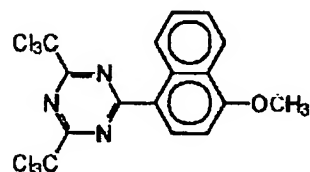
【0032】

【化19】



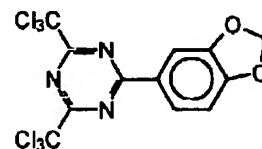
【0033】

【化20】



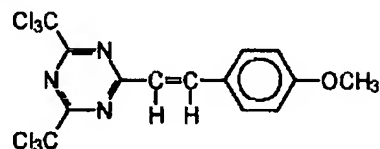
【0034】

【化21】



【0035】

【化22】



【0036】感光層を構成する第3要素として、ヒドロキシメチル基を有する化合物が挙げられる。これは、酸発生剤により発生する酸によりヒドロキシメチル基が活性化され、化5で示される官能基に付加結合することで該重合体の溶解性を著しく変化させる機能を示すものである。

【0037】こうしたヒドロキシメチル基を有する化合物の好ましい例としては、例えばレゾール樹脂を挙げる

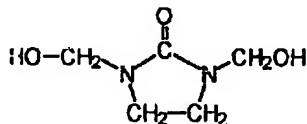
ことが出来る。レゾール樹脂と化5で示す繰返し単位を有する重合体を混合し、酸発生剤を加えてなる感光層を形成した場合に、露光部に酸発生剤による酸が起し、これによりレゾール樹脂と該重合体が有効に結合し、架橋構造を形成する。この場合、露光後に感光層を加熱することで反応を速やかに進行させ、架橋結合をより強固に出来るため好ましく行うことが出来る。好ましい加熱条件としては50℃以上200℃以下の温度範囲で、加熱時間は数秒から数十分の間が好ましい。高温で有れば短時間加熱が好ましく、また50℃以上100℃程度の加熱温度であれば長時間加熱しても特に問題は生じない。

【0038】レゾール樹脂と該重合体の組み合わせは露光を与えない限り長期間保存しても特性に変化が認められず、極めて良好な保存安定性を示すことが特徴である。本発明が解決しようとする課題の項で挙げた特開平7-20629号明細書に記載されるような感光層の場合、選択すべきレゾール樹脂とノボラック樹脂の組み合わせには慎重な選択が必要であり、実際に市販されるこうした各種フェノール樹脂を組み合わせる実験を行った場合、組み合わせによっては露光部、未露光部ともに不溶化したり、露光しても不溶化しない場合や、あるいは初期には好ましい特性を示しても経時変化により溶解性や感光性に大きな変化を示す場合もあった。

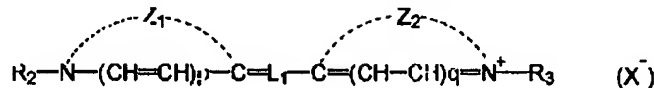
【0039】ヒドロキシメチル基を有する別の好ましい例としてN-メチロール基を有する化合物が挙げられる。好ましい化合物の例としては化23～化25に示すような化合物が挙げられ、これらは上述のレゾール樹脂に近い効果を示し、使用することが出来る。

【0040】

【化23】

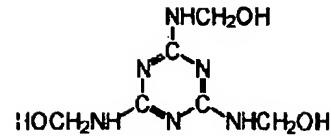


【0041】



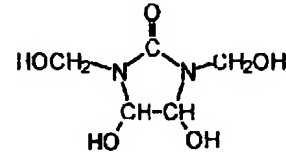
【0045】式中Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は、それぞれ5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。L<sub>1</sub>は置換あるいは無置換のメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成される3価の基を表す。R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、置換もしくは無置換のアルキル基、ア

【化24】



【0042】

【化25】



【0043】感光層を構成する第4の要素として光増感色素が挙げられる。光増感色素を本発明に係わる感光層に使用せずとも、紫外線露光により酸発生剤を活性化し、酸を発生させることで目的とする印刷版を形成することも可能であるが、可視光あるいは近赤外領域に吸収を有する光増感色素を感光層に添加することで、各種光源に応じた好ましい波長領域に感度を有する感光層を与えることが出来るため、極めて好ましい。光増感剤の機能としては、酸発生剤の分解を分光増感的に促進する場合と、単に光増感剤が光熱変換を行うことで発生する熱を利用した酸発生剤の分解を誘起する場合の2つのケースが挙げられる。後者の光熱変換作用を利用する場合には、光源の波長に吸収を有する適当な色素が選択され、各種染料あるいはカーボンブラック、フタロシアニン顔料、酸化チタン等の各種顔料等も選択することが出来る。あるいは、分光増感的に作用する色素の場合には、使用する酸発生剤との組み合わせにおいて、色素の構造的な因子が極めて重要であり、いわゆるヒートモード記録に対しフォトンモード記録に適した色素の選択において、本発明において化26、化27または化28に示す一般式を有する色素が極めて有効であることを見出した。

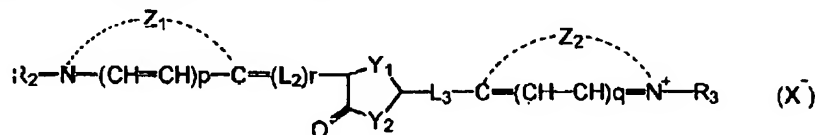
【0044】

【化26】

リール基を表す。pおよびqはそれぞれ0または1を表し、X<sup>-</sup>は該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。

【0046】

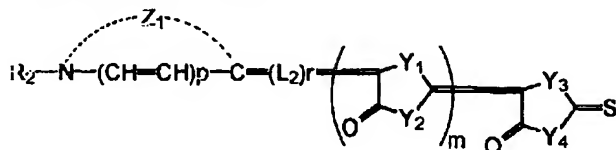
【化27】



【0047】式中Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、p、qは一般式

化26におけるそれぞれと同義である。L<sub>2</sub>は置換ある

いは無置換のメチン基が6個以下の偶数個共役二重結合をするように連結された4価の基を表し、 $L_3$ は置換あるいは無置換のメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成される3価の基を表す。 $Y_1$ および $Y_2$ は、5または6員含窒素複素環を形成するのに必要



【0049】式中 $Z_1$ 、 $R_2$ 、 $p$ は一般式化26におけるそれぞれと同義であり、 $L_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $r$ は一般式化27におけるそれぞれと同義である。 $Y_3$ および $Y_4$ は、5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $m$ は0または1を表す。

【0050】次に一般式化26、化27、化28について具体的に説明する。式中 $Z_1$ および $Z_2$ は、それぞれ5または6員含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。これらの含窒素複素環の具体例としては、例えば、オキサゾリン環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、チアジン環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、キノリン環、ベンゾキノリン環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、ベンズイミダゾール環、ナフトイミダゾール環等がある。さらにこれらの複素環の炭素原子にはハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子など）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -アミル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基など）、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アルカンスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基など）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジメチルスルファモイル基、ピペリジノスルホニル基、モルホリノスルホニル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、メトキシフェニル基など）などの置換基がついていても良い。これらの中で好ましいものは、置換基を含めての炭素数が12個以下のものである。

【0051】 $Y_1$ 、 $Y_2$ および $Y_3$ 、 $Y_4$ によって形成される含窒素複素環の具体例としては、例えばオキサゾリン環、チアゾリン環、イミダゾリン環、チオバルビツール酸環等があり、これらの複素環の窒素置換基の例としてはアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -アミル基、 $\beta$ -ヒドロキシエチル基、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル基、 $\beta$ -アセトキシエチル基、 $\gamma$ -アセトキシプロピル基、 $\beta$ -メトキシエチル基、 $\gamma$ -メトキシプロピル基、カルボキシメチル基、 $\beta$ -カルボキシエチル基、 $\gamma$ -

カルボキシプロピル基、 $\delta$ -カルボキシブチル基、 $\omega$ -カルボキシペンチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $\beta$ -メトキシカルボニルエチル基、 $\gamma$ -メトキシカルボニルプロピル基、 $\delta$ -メトキシカルボニルブチル基、 $\beta$ -スルホエチル基、 $\gamma$ -スルホプロピル基、 $\gamma$ -スルホブチル基、 $\delta$ -スルホブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $p$ -カルボキシベンジル基、 $p$ -スルホフェネチル基、アリール基、プロパルギル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、メトキシフェニル基など）、複素環基（例えば、2-ピリジル基、2-チアゾリル基、4-テトラヒドロピラニル基など）等がある。これらの中で好ましいものは、置換基を含めての炭素数が12個以下のものである。

【0048】

【化28】

カルボキシプロピル基、 $\delta$ -カルボキシブチル基、 $\omega$ -カルボキシペンチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $\beta$ -メトキシカルボニルエチル基、 $\gamma$ -メトキシカルボニルプロピル基、 $\delta$ -メトキシカルボニルブチル基、 $\beta$ -スルホエチル基、 $\gamma$ -スルホプロピル基、 $\gamma$ -スルホブチル基、 $\delta$ -スルホブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $p$ -カルボキシベンジル基、 $p$ -スルホフェネチル基、アリール基、プロパルギル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、メトキシフェニル基など）、複素環基（例えば、2-ピリジル基、2-チアゾリル基、4-テトラヒドロピラニル基など）等がある。これらの中で好ましいものは、置換基を含めての炭素数が12個以下のものである。

【0052】 $R_2$ あるいは $R_3$ は置換もしくは無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -アミル基、 $\beta$ -ヒドロキシエチル基、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル基、 $\beta$ -アセトキシエチル基、 $\gamma$ -アセトキシプロピル基、 $\beta$ -メトキシエチル基、 $\gamma$ -メトキシプロピル基、カルボキシメチル基、 $\beta$ -カルボキシエチル基、 $\gamma$ -カルボキシプロピル基、 $\delta$ -カルボキシブチル基、 $\omega$ -カルボキシペンチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $\beta$ -メトキシカルボニルエチル基、 $\gamma$ -メトキシカルボニルプロピル基、 $\delta$ -メトキシカルボニルブチル基、 $\beta$ -スルホエチル基、 $\gamma$ -スルホプロピル基、 $\gamma$ -スルホブチル基、 $\delta$ -スルホブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $p$ -カルボキシベンジル基、 $p$ -スルホフェネチル基、アリール基、プロパルギル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、メトキシフェニル基など）を表す。これらのうち、炭素数6個以下の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましい。

【0053】 $L_1$ あるいは $L_3$ は置換されていてもよいメチン基が7個以下の奇数個共役二重結合で連結されて形成される3価の基（例えば、 $=CH-$ 、 $=CH-CH=CH-$ 、 $=CH-CH=CH-CH=CH-$ 、 $=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$ など）を表す。 $L_2$ は置換されていてもよいメチン基が6個以下の偶数個共役二重結合を形成するように連結された4価の基（例えば、 $=CH-CH=$ 、 $=CH-CH=CH-CH$

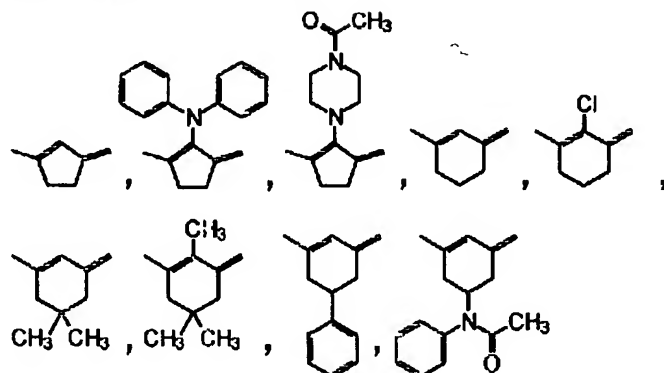


=、=CH-CH=CH-CH=CH-CH=など)を表す。これらのメチン基の置換基としては、置換されていてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ベンジル基など)、アリール基(例えば、フェニル基など)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基など)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ

基など)、置換アミノ基(例えば、ピペリジノ基など)、またはハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子など)などが挙げられる。また、メチン鎖の置換基同士で5ないし6員環として環を形成していてもよく、このような環の例としては下記化29などが挙げられる。

【0054】

【化29】



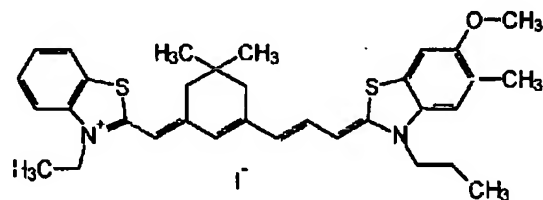
【0055】p, q, mはそれぞれ0または1を表し、p, qは好ましくは0である。rは0または1を表す。  
【0056】X<sup>-</sup>は、該分子の電荷を中和するための陰イオンを表す。これは、分子内の陽イオンの電荷を中和するのに必要な数の陰電荷を供給するものであり、一価でなくてもよく、二価でも、三価でもよい。このような陰イオンの具体例としては、ハロゲンイオン(例えば、F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>など)、アルキル硫酸イオン(例えば、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>など)、スルホン酸イオン(例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンなど)、カルボン酸イオン(酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、シュウ酸イオンなど)、あるいは、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ピクリン酸イオンなどが挙げられる。

【0057】化26、化27または化28で示される色素を感光層中に導入することで、色素の吸収波長領域において露光感度を飛躍的に高めることが可能となり、例えば安価な半導体レーザーを使用した露光装置を使用しても良好な結果を与えることが出来る。化26～化28で示される色素は感光層を光子モード記録およびヒートモード記録の両方において高い感度を示すことが特徴であり、平版印刷版の作成方法において従来からのフィルム原稿からの密着露光にも対応できると同時に、各種CTPシステムにおいて使用されるレーザービーム記録方式に対応した感度を示すことが大きな特徴である。露光光源としては各種ガスレーザー、半導体レーザーあるいはLED等に加えて、ハロゲンランプ、タングステンランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、水銀ランプなど種々の光源が利用でき、色素の選択により紫外光から可視光および近赤外領域の広い波長範囲にお

たる感度を有する印刷版材料を与えることが可能である。色素の特に好ましい例としては、以下の化合物例中に挙げられるように、チアゾール環を有するシアニン色素が好ましい。色素の好ましい例として化30～化38のような色素が挙げられる。

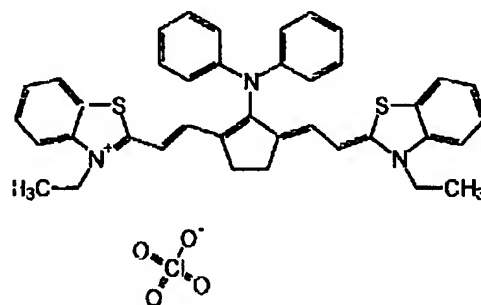
【0058】

【化30】



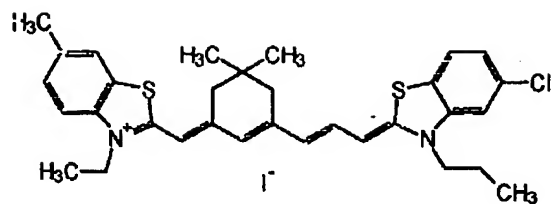
【0059】

【化31】

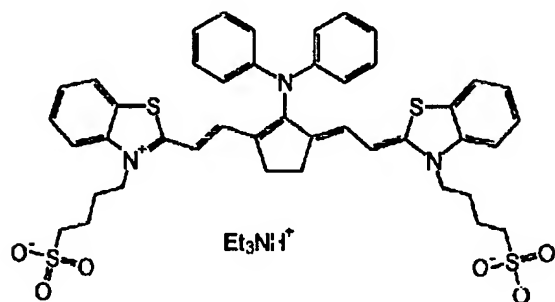


【0060】

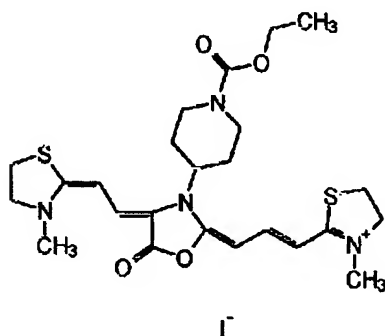
【化32】



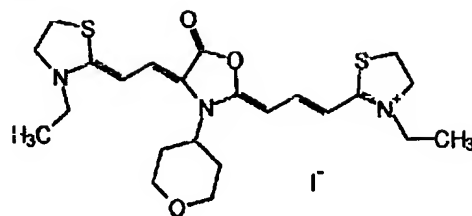
【0061】  
【化33】



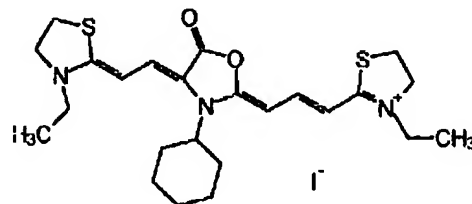
【0062】  
【化34】



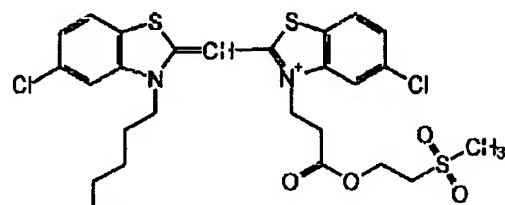
【0063】  
【化35】



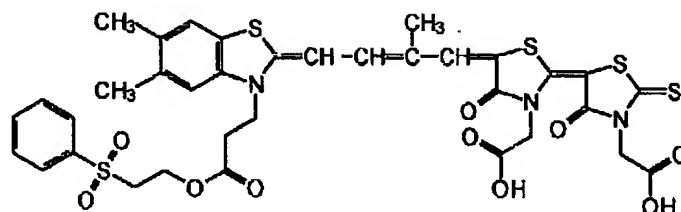
【0064】  
【化36】



【0065】  
【化37】



【0066】  
【化38】



【0067】本発明による感光層を構成する各要素について説明を行ったが、それぞれの要素が感光層中に占める割合については好ましい範囲が存在する。該重合体100重量部に対し、ヒドロキシメチル基を有する化合物の好ましい添加範囲は1重量部から200重量部の範囲であり、さらに好ましくは10重量部から100重量部の範囲である。酸発生剤の好ましい割合は1重量部から50重量部の範囲であり、さらに好ましい範囲は1重量部から10重量部の範囲である。光増感色素の好ましい割合は0.1重量部から20重量部の範囲であり、さらに好ましい範囲は1重量部から10重量部の範囲である。

【0068】感光層自体の厚みに関しては、支持体上に0.5ミクロンから10ミクロンの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、さらに1ミクロンから5ミクロ

ンの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は上述の4つの要素を混合した溶液を作成し、公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。支持体については、例えばフィルムやポリエチレン被覆紙を使用しても良いが、より好ましい支持体は、研磨され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板である。

【0069】上記のようにして支持体上に形成された感光層を有する材料を印刷版として使用するためには、これに密着露光あるいはレーザー走査露光を行い、好ましくは先に述べた露光後の加熱処理を施した後に現像処理が行われる。この際の現像液としては、化5の繰り返し単位を有する重合体を溶解する液で有れば特に制限は無いが、好ましくはアルカリ性である水溶液が良く、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、珪酸ナトリウム、メタ

珪酸ナトリウムのようなアルカリ性化合物を溶解した水性現像液が良好に未露光部を選択的に溶解し、下方の支持体表面を露出出来るため極めて好ましい。こうしたアルカリ現像液を用いて現像処理を行った後に、アラビアゴム等を使用して通常のガム引きが好ましく行われる。

#### 【0070】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、効果はもとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

#### 【0071】合成例（化6の合成例）

ポリビニルアルコール（クラレPVA-105、重合度500、酸化度98.5モル%）44グラム（1.0モル）をジメチルホルムアミド（DMF）200グラムおよびベンゼン100グラムに懸濁し、p-トルエンスルホン酸2グラムを添加した。内温50℃にてm-ヒドロキシベンズアルデヒド61グラム（0.5モル）を分割して加え、還流温度でベンゼンを還流しながら共沸する水を除去しつつ6時間撹拌を行った後、全体を大量のイオン交換水中に投入した。析出した沈殿物を流水にて十分に洗浄を行い、減圧下加熱乾燥した。得られたポリマーを少量採取し、重水素化DMSOに溶解してプロトンNMRにより構造解析した結果、元のPVAの1,3-ジオールユニットの内、約70%がアセタール化していることが確認された。他の重合体も他のアルデヒドを使用した以外には同様にして合成を行った。

#### 【0072】実施例1

上記の合成例で得た重合体をメタノール/ジオキサン（1/1）の混合溶媒に加熱溶解し10重量%溶液を100グラム作成した。これにメチロール化合物としてレゾール樹脂（昭和高分子、ショウノールCKS-3866、ビスフェノールAとホルマリンの縮合物、平均重合度6）を60グラム添加し混合した。さらに酸発生剤として、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート（東京化成）を2グラム添加し、光増感色素として化35で示す化合物を0.1グラム添加して溶解した。得られた溶液を、砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板上に、ドクトルバーを使用して、塗布量が乾燥状態で平米当り2.0グラムになるよう塗布し、乾燥機にて70℃で10分間乾燥を行い印刷版材料を作成した。

【0073】上記のようにして得られた印刷版材料をタングステンランプを備えた密着露光機（三菱製紙、ヒシラコピープリンター）を使用して、解像力パターンを有する透明フィルムを通して30秒間密着露光を行った。感光面に照射された露光エネルギーの波長分布は図1に示されるようなものであった。露光された印刷版材料は100℃に加熱された乾燥機中に2分間置かれ、ついで6%メタ珪酸ナトリウム水溶液中に5秒間浸漬し現像を行ない、未露光部分（解像力パターンにより光が遮られた部分）を溶出した。水洗、乾燥後に形成された画像を

光学顕微鏡により観察したところ、細線で10ミクロン、ドットで15ミクロンのパターンが明瞭に再現されており、かつ20ミクロン間隔で形成された細線間の非画像部も良好に溶出除去されていることが確認された。

【0074】上記のようにして画像形成されたプレートをアラビアゴム水溶液で表面をコートし、印刷版として印刷試験に供した。印刷機はリョービ3200（モルトン方式印刷機）を使用し、インクはニューチャンピオン墨H（大日本インク）を使用し、湿し水は1%東邦エッチ液を使用して通常のオフセット印刷を行った。インク着肉性は刷りはじめより良好で、かつ非画像部においては地汚れの発生も印刷を通して認められなかった。耐刷性は20万部を印刷した時点でも何ら問題は生じなかった。

#### 【0075】実施例2

実施例1のレゾール樹脂（昭和高分子、ショウノールCKS-3866、ビスフェノールAとホルマリンの縮合物、平均重合度6）に代えて、ジメチロールエチレン尿素（DMEU、住友化学）（化23）を固形分で50グラム用いる以外実施例1と同様にして印刷版材料を作成し、同様に試験した。その結果、実施例1と同様な結果が得られた。

#### 【0076】実施例3

実施例1の酸発生剤であるジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートに代えて、化20の化合物を用いる以外、実施例1と同様にして印刷版材料を作成し、同様に試験した。その結果、実施例1と同様な結果が得られた。

#### 【0077】実施例4

重合体として化12で示される重合体を使用し、光増感色素として化33で示される色素を用いた以外には、実施例1と全く同様にして印刷版材料を作成した。露光機としては830nmの発信波長を有する2W出力の半導体レーザーを使用し、印刷版材料をドラムに巻き付けてパルス露光を行い、解像力テストパターンを印字した。版面上の露光エネルギーは200mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られた露光済みプレートを実施例1と全く同様にして加熱処理および現像を行い、得られたプレートを光学顕微鏡を使用して画像評価を行ったところ、10ミクロンの細線およびドットが明瞭に形成されていた。実施例1と同じくガム引きを行い印刷版とし、さらに実施例と同一条件で印刷試験を行った結果、実施例1と同様な良好な結果を得た。

#### 【0078】実施例5

重合体として化15の化合物、酸発生剤として化20の化合物を用いる以外、実施例4と同様にして印刷材料を作成し、同様に試験した。その結果、実施例4と同様な結果が得られた。

#### 【0079】比較例

実施例1において、合成例で得た重合体の代わりに、市

版のノボラック樹脂であるショウノールBRM-565（昭和高分子、メタクレゾールとホルマリンの縮合体、平均重合度21～29）を使用した以外は全く同様にして印刷版材料を作成した。実施例1と同様に密着露光機により露光を行い、加熱処理後に現像処理を行ったが画像部は非画像部とともに部分的に溶解し、プレート上に残存した画像の解像力は低いものであった。加熱条件として130℃に加熱したオープン中で5分間加熱したところ、今度は非画像部の溶出性が顕著に悪化し、非画像部が部分的に残存する結果となった。

#### 【0080】

【発明の効果】感光材料として高感度であり、感光波長域が広く選択できることから種々のレーザーを含めた光源が利用でき、さらに露光後に加熱処理を行っても加熱条件のより広い範囲にわたって安定した結果を与えるとともに、画質、耐刷力に優れた保存性の良好な平版印刷版を与える。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した密着プリンターの露光エネルギーの波長分布

【図1】

